

機関番号：13903

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750191

研究課題名 (和文) イオン液体を利用した鉄複核錯体固定化電極の構築

研究課題名 (英文) Development of Diiron Complex-modified Electrode using Ionic Liquid

研究代表者

猪股 智彦 (INOMATA TOMOHIKO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40397493

研究成果の概要 (和文)：

末端にジスルフィド基を有するホスホニウム型イオン液体を修飾したイオン液体修飾電極を作製し、鉄複核錯体を導入した。得られた鉄複核錯体を含むイオン液体修飾電極では酸素の還元に伴う触媒電流が観測され、電極上の鉄錯体が電気化学的に酸素を還元していることが示唆された。回転リングディスク電極を用いた解析では、酸素還元反応に関わる反応電指数は約3.2電子と見積もられ、酸素の2電子及び4電子還元反応が同時に起こっていることが示唆された。

研究成果の概要 (英文)：

A phosphonium-type ionic liquid-modified Au electrode was prepared by a self-assembled monolayer technique. A diiron complex was introduced into the ionic liquid-modified electrode. The immobilization of the diiron complex was confirmed by IR-RAS and electrochemical measurement. From the change of its redox behavior under  $O_2$  condition, the diiron complex on the ionic liquid-modified electrode was able to reduce  $O_2$  electrocatalytically. From rotating ring-disk electrode measurements, two processes ( $2e^-$  and  $4e^-$  reduction of  $O_2$ ) have occurred on the ionic liquid electrode containing diiron complexes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：錯体化学・電気化学・表面化学

科研費の分科・細目：ナノテク・材料 (共通基礎研究)

キーワード：イオン液体・鉄複核錯体・ナノ反応場・燃料電池・修飾電極

## 1. 研究開始当初の背景

効率の良いエネルギー変換は、化石燃料の枯渇が叫ばれる中、現代の科学技術が解決すべき最重要テーマの一つである。特に化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することが可能な「燃料電池」は、従来の火力、水力、原子力などを用いた発電法と異なり、

熱エネルギーや運動エネルギーへの変換過程を伴わないため、非常に高いエネルギー変換効率を実現することができる。燃料電池において化学エネルギーを電気エネルギーに変換する反応は、水の電気分解の逆反応 ( $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ ) であり、燃料としては水素の他にメタノールやヒドラジンなどの利用が考え

られており、一般的な実用化に向けた研究開発が数多く行われている。燃料電池では酸素が反応する電極(空気極)では、酸素の4電子還元による水の生成反応がおこる。現在のところ、この酸素の4電子還元を効率よく起こすための最も良い触媒は白金であり、この白金触媒の廉価でかつ大量消費が可能な材料や化合物への置換が、燃料電池の広範な普及のための重要課題の一つとなっている。

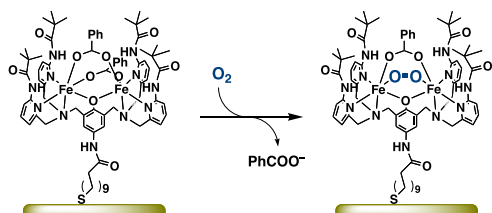


図1 酸素捕捉能を有する複核鉄錯体を用いた修飾電極。この修飾電極は室温・水溶液中において可逆的に酸素を吸脱着及び活性化することができる(T. Inomata, K. Shinozaki, Y. Hayashi, H. Arii, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Chem. Commun.* 2008, 392-394.)

我々は酸素の4電子還元が可能な触媒として、メタン酸化細菌内に含まれるメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)などの鉄複核中心をもつ生体酵素に着目している。MMOは鉄複核中心を利用して、そこに結合した酸素を4電子還元・活性化することでメタンのメタノールへの酸化を実現している。我々はこうした酵素内の鉄複核中心の機能に着目し、その活性中心を模倣した金属錯体を人工的に合成、電極への修飾・固定化を行うことで、酸素を水に変換することが可能な電極の開発を模索してきた。図1は近年の我々の成果であるが、酸素を捕捉可能な鉄複核錯体を金電極上に修飾し、電極上で可逆な酸素の吸脱着と吸着酸素の還元による活性化が可能であることを報告した。ただし、この修飾電極では、十分な酸素の活性化は行えず、大部分は2電子還元による過酸化水素の発生で止まってしまう。また電極修飾後の鉄複核錯体の酸化還元電位の大幅な負側へのシフトにより、そのまま燃料電池の酸素極として用いるには起電力が不十分であり、応用は難しい。このような問題点が生じる理由として、以下の様なことが考えられる。

- (1) 鉄複核錯体を電極上に修飾した結果、錯体自身は安定化され、室温・水溶液中においても分解を伴わずに酸素と反応し還元することが可能となった。一方で電極上で錯体が安定化され過ぎたため、溶液中のように効率よく酸素と反応することが難しくなった。
- (2) 電極修飾に伴い、鉄複核錯体の性質(電子

状態など)が溶液中と大きく変化したため、酸化還元電位が大きく(不利な方向へ)変化した。

## 2. 研究の目的

我々は溶液中の錯体の状態を変化させずに、電極界面へこの鉄複核錯体を固定化するための研究を現在展開している。その方法の一つとして、我々はイオン液体に着目している。一般的にイオン液体はカチオン性の有機分子の塩であり、常温で液体の分子である。その低い蒸気圧や化学的安定性、またイオン性分子であることから、電池材料の電解質として近年大きな注目を集めている分子である。

本研究では、イオン液体を電極上に修飾し、そこに鉄複核錯体を担持することで錯体固定化電極を構築することを目的とした。図2に具体的な研究内容を示した。つまり、電極上に鉄複核錯体を直接固定せず、電極上に修飾したイオン液体内へ担持することにより、溶液中と近い状態で鉄複核錯体を電極に固定化し、実用的な酸素の4電子還元が可能な機能性電極の構築を目指す。

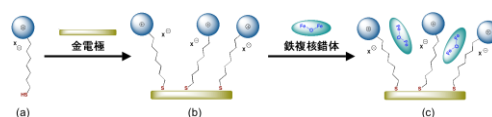


図2 イオン液体修飾電極を用いた鉄複核錯体固定化電極の模式図。(a)まず末端にチオールなどの結合基をもつイオン液体の合成を行う。(b)このイオン液体を金電極上に修飾することでイオン液体修飾電極を得る。(c)電極上のイオン液体に鉄複核錯体を溶解することで目的の錯体修飾電極を構築する。

## 3. 研究の方法

本研究で用いた鉄複核錯体及びイオン液体の模式図を図3に示した。この錯体は、我々の研究により、合成法が確立されており、ある程度自由に配位子デザインや中心金属の変更が可能である。またイオン液体には、図に示した有機リン型のものを利用した。これはイミダゾール型などを用いた場合、芳香

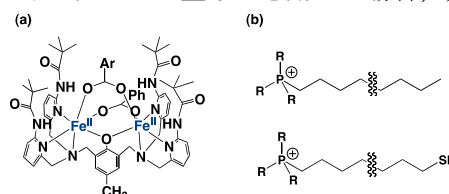


図3 本研究で用いる(a)鉄複核錯体と(b)イオン液体の模式図。イオン液体は有機リン型のものを利用し、電極修飾のために末端にチオール基を導入する。

環同士の相互作用により電極上でイオン液体が密に配向するため、それを防ぐためである。

得られた鉄複核錯体固定化電極の酸素の4電子還元能力については、サイクリックボルタンメトリーや回転リングディスク電極による電気化学測定により評価する。また電極表面の赤外分光測定から電極表面の錯体分子やイオン液体の構造情報を得る。これらの測定を通して、本研究で得られた錯体固定化電極の燃料電池の空気極としての有用性を検討・評価する。

#### 4. 研究成果

まずジスルフィド基を含むイオン液体を新規に合成し、自己組織化法により金電極表面へ修飾した。Au-S結合の還元脱離法により求められたイオン液体の表面被覆率は  $9 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$  となり、通常のアルカンチオールを修飾した場合に比べて数分の1の値となり、電極表面上に外来性分子を導入可能な間隙があることが示唆された。

続いて、様々な電荷を持つ単核錯体を得られたイオン液体修飾電極に導入し、電気化学測定を行った。その結果、電荷に関係なく錯体を電極上に固定化できることが示唆された。被覆率は何れの錯体を用いた場合でも  $4\text{--}6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$  程度となり、錯体間ではあまり差は見られなかった。これはイオン液体修飾電極内の間隙の大きさにより、導入可能な外来分子の量が決まってしまうためと考えられる。

次にこのイオン液体修飾電極を鉄複核錯体が溶解した有機溶媒中に浸漬することで、目的の鉄複核錯体を導入したイオン液体修飾電極を得た。得られた修飾電極の評価は表面反射赤外分光測定および各種電気化学測定により行った。赤外吸収スペクトルでは、導入した鉄複核錯体に特徴的なピークが観測され、鉄錯体の電極上への固定化が示唆された。また電気化学測定では、導入した鉄複核錯体由来する酸化還元波が観測され、電極上での鉄錯体の存在が確認された。また得られた酸化還元電位は溶液中の錯体の電位に近く、以前に報告した錯体を直接修飾した系に比べて、極端な電位のシフトは見られなかった。従って当初の目的通り、イオン液体修飾電極を用いて鉄錯体を電極上に修飾することにより、溶液中に近い状態で電極上に鉄錯体を固定化することに成功した。

得られた鉄錯体を固定化したイオン液体修飾電極を用いて酸素の電気化学的還元反応を行ったところ、酸素の還元に伴う触媒電流が観測され、電極上の鉄錯体が電気化学的に酸素を還元していることが示唆された。また回転リングディスク電極を用いたLevichプロットによる解析では、酸素還元反応に関わる

反応電指数は約3.2電子と見積もられた。これは酸素の2電子還元による過酸化水素の発生の他に、4電子還元反応の進行に伴う水の生成が同時に起こっていることを示唆する結果であった。

以上の結果より、イオン液体修飾電極を利用して鉄複核錯体を電極上に固定化することにより、錯体による酸素の還元電位を変化させることなく、酸素の還元反応を行う事に成功した。また酸素の還元は2電子還元だけでなく、4電子還元も同時に起こっていること実験的に観測することに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① T. Inomata, Y. Nagai, N. Ohata, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, Jpn. J. App. Phys. 50, 2011, pp.01AJ03-1-01AJ03-4 (査読有) .

[学会発表] (計6件)

- ① 「Immobilization of Diron Complexes on Electrode Surfaces for Four-Electron Reduction of  $\text{O}_2$ 」, ○T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2011), 2011年3月6-9日, 名古屋工業大学
- ② 「Modification of Diiron Complex onto Au Electrode Using Ionic Liquid」, ○T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), 2011年1月25-28日, 名古屋大学
- ③ 「酸素の4電子還元を指向した鉄二核錯体修飾電極の構築」, ○北川竜也、猪股智彦、船橋靖博、小澤智宏、増田秀樹, 2010年12月20-22日, 横浜
- ④ 「酸素の4電子還元を指向した鉄二核錯体固定化電極の構築」, ○猪股智彦、北川竜也、林裕也、篠崎数馬、有井秀和、船橋靖博、小澤智宏、増田秀樹, 第23回生物無機化学夏季セミナー (招待講演), 2010年8月28-30日, 山梨
- ⑤ 「Non-Heme Diiron Complex-Modified Electrode for Dioxygen Activation」, T. Kitagawa, T. Inomata, Y. Hayashi, K. Shinozaki, Y. Funahashi, T. Ozawa and H. Masuda, 2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and

Nanomaterials (ISPlasma2010), 2010年  
3月7-10日, 名城大学

- ⑥ 「ホスホニウム型イオン液体修飾電極中  
での各種金属錯体の酸化還元挙動」, 北川  
竜也・猪股智彦・舩橋靖博・小澤智宏・  
増田秀樹, 第40回中部化学関係学協会支  
部連合秋季大会, 2009年11月7-8日,  
岐阜大学

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: イオン液体およびイオン液体修飾基材  
発明者: 猪股智彦, 北川竜也, 舩橋靖博, 小  
澤智宏, 増田秀樹

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-028243

出願年月日: 23年2月14日

国内外の別: 国内

〔その他〕

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

猪股 智彦 (INOMATA TOMOHIKO)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40397493